



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 27 845 A 1

⑯ Aktenzeichen: 198 27 845.4  
⑯ Anmeldetag: 23. 6. 98  
⑯ Offenlegungstag: 30. 12. 99

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 08 L 67/02**

C 08 K 5/5313  
C 08 K 5/5397  
C 08 K 5/103  
C 08 J 5/00  
C 08 J 5/18  
D 01 F 6/62

DE 198 27 845 A 1

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:  
Klett, Martin, Dr., 68165 Mannheim, DE; Nam,  
Michael, 67063 Ludwigshafen, DE; Fisch, Herbert,  
Dr., 67157 Wachenheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingerichteten Unterlagen entnommen**

- ⑯ Flammgeschützte Polyesterformmassen
- ⑯ Thermoplastische Formmassen, enthaltend
  - A) 5 bis 95 Gew.-% eines Polyesters
  - B) 1 bis 30 Gew.-% einer Stickstoffverbindung
  - C) 1 bis 30 Gew.-% einer anorganischen Phosphorverbin-  
dung
  - D) 1 bis 30 Gew.-% einer organischen Phosphorverbin-  
dung
  - E) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids ge-  
sättigter oder ungesättigter aliphatischen Carbonsäuren  
mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Al-  
koholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen
  - F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Sum-  
me der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis F)  
100% ergibt.

DE 198 27 845 A 1

## DE 198 27 845 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Thermoplastische Formmassen, enthaltend

- 5      A) 5 bis 96 Gew.-% eines Polyesters
- B) 1 bis 30 Gew.-% einer Stickstoffverbindung
- C) 1 bis 30 Gew.-% einer anorganischen Phosphorverbindung
- D) 1 bis 30 Gew.-% einer organischen Phosphorverbindung
- 10     E) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen
- F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis F) 100% ergibt.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Formkörper jeglicher Art.

Es besteht ein zunehmendes Marktinteresse für halogenfrei flammgeschützte Polyester. Wesentliche Anforderungen an das Flammenschutzmittel sind: helle Eigenfarbe, ausreichende Temperaturstabilität für die Einarbeitung in Thermoplaste, sowie dessen Wirksamkeit in verstärktem und unverstärktem Polymer (sog. Dichteefekt bei Glasfasern).

Dabei sollte der Brandtest für unverstärkte Polyester gemäß UL 94 mit V-O bestanden werden. Für verstärkte Polyester sollte zumindest die Klassifizierung V2 und/oder der Glühdrahttest bestanden werden.

Neben den halogenhaltigen Systemen kommen in Thermoplasten im Prinzip vier halogenfreie FR-Systeme zum Einsatz:

- 25     - Anorganische Flammenschutzmittel, die um Wirksamkeit zu zeigen, in hohen Mengen eingesetzt werden müssen.
- Stickstoffhaltige FR-Systeme, wie Melamincyanurat, das eine eingeschränkte Wirksamkeit in Thermoplasten z. B. Polyamid zeigt. In verstärktem Polyamid ist es nur in Verbindung mit verkürzten Glasfasern wirksam. In Polysternen ist Melamincyanurat allein nicht wirksam.
- Phosphorhaltige FR-Systeme, die in Polyester allgemein nicht sehr wirksam sind.
- Phosphor/Stickstoffhaltige FR-Systeme, wie z. B. Ammoniumpolyphosphate oder Melaminphosphate, die für Thermoplaste, die bei Temperaturen über 200°C verarbeitet werden, keine ausreichende Thermostabilität besitzen.

Aus der JP-A 03/281 652 sind Polyalkylenterephthalate bekannt, welche Melamincyanurat (MC) und Glasfasern enthalten sowie ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel. Diese Formmassen enthalten Derivate der Phosphorsäure wie Phosphorsäureester (Wertigkeitsstufe +5), welche bei thermischer Belastung zum "Ausblühen" neigen.

35     Diese Nachteile zeigen sich auch für die Kombination von Melamincyanurat mit Resorcinol-bis-(diphenylphosphat), welche aus der JP-A 05/070 671 bekannt ist. Weiterhin zeigen diese Formmassen bei der Verarbeitung hohe Phenolwerte und nicht ausreichende mechanische Eigenschaften.

Aus der JP-A 09/157 503 sind Polyesterformmassen mit MC, Phosphorverbindungen und Schmiemitteln bekannt, welche weniger als 10% Verstärkungsmittel enthalten. Flammeschutz- und mechanische Eigenschaften derartiger Formmassen sind verbessерungsbedürftig ebenso wie Migration und Phenolbildung bei der Verarbeitung.

Aus der EP-A 699 708 und BE-A 875 530 sind Phosphinsäuresalze als Flammeschutzmittel für Polyester bekannt.

In der WO 97/05705 werden Kombinationen aus MC mit phosphorhaltigen Verbindungen und Schmiemitteln für Polyester offenbart.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, flammfeste Polyesterformmassen zur Verfügung zu stellen, welche gemäß UL 94 eine ausreichende Klassifizierung erzielen und den Glühdrahttest bestehen. Dabei sollte der Formbelag minimiert werden und die Fließfähigkeit bei der Verarbeitung verbessert werden.

Weiterhin soll die thermische Stabilität bei der Verarbeitung und die thermische Langzeitstabilität, insbesondere bei erhöhter Gebrauchstemperatur, verbessert werden.

Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 5 bis 96, bevorzugt 10 bis 70 und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters.

Allgemein werden Polyester auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

55     Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z. B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

60     Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Ester oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecan-disäure und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexanmethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

## DE 198 27 845 A 1

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-% vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 5-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1 : 1 bei 25°C) gemäß ISO 1628.

In besondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylengruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyesters können beispielsweise nach dem Verfahren der DIN-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylengruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z. B. Potentiometrie) bestimmt.

In besondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT). Der Anteil des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

Derartige erfindungsgemäße Formmassen zeigen sehr gute Flammeschutz-eigenschaften und bessere mechanische Eigenschaften.

Weiterhin ist es voneinhalb PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

1) Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z. B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahrtware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder Randsabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.

2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgesetzte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklaten können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auf trennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

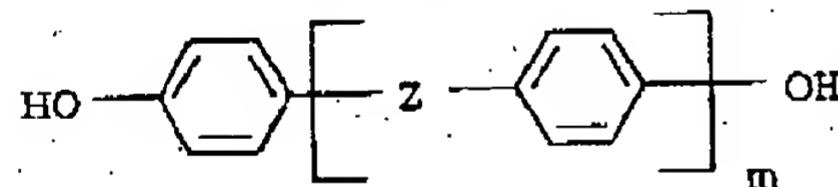
Sowohl granulierte als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Körnungsgröße 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,3%.

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80% Terephthalsäure mit 20% Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



in der Z eine Alken- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen I können an den Phenylengruppen auch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

Dihydroxydiphenyl,

Di-(hydroxyphenyl)alkan,

Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,

Di-(hydroxyphenyl)sulfid,

Di-(hydroxyphenyl)ether,

Di-(hydroxyphenyl)keton,

di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,

$\alpha,\alpha'$ -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,

Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol Resorcin und

Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

4,4'-Dihydroxydiphenyl,

DE 198.27 845 A 1

2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan  
 $\alpha,\alpha'$ -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,  
 2,2-Di(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und  
 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

5 sowie insbesondere

2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan  
2,2-Di(3',5'-dichlorodihydroxyphenyl)propan,  
1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,  
3,4'-Dihydroxybenzophenon,  
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und  
2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

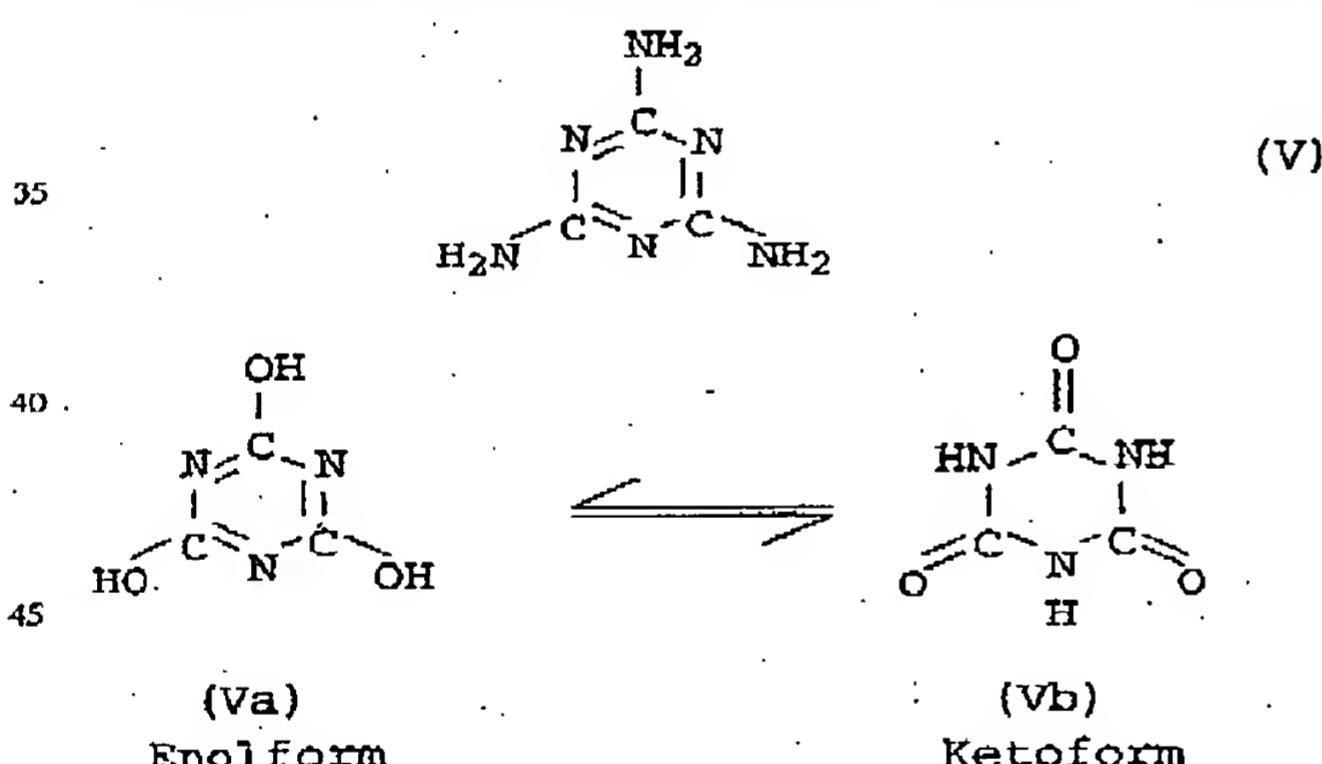
15 oder deren Mischungen bevorzugt.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

Unter Polyestern im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen auch Polycarbonate verstanden werden, die durch Polymerisation von aromatischen Dihydroxyverbindungen, insbesondere Bis-(4-hydroxyphenyl)2,2-propan (Bisphenol A) oder dessen Derivaten, z. B. mit Phosgen erhältlich sind. Entsprechende Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben sowie größtenteils auch im Handel erhältlich. Die Menge der Polycarbonate beträgt bis zu 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Komponente (A).

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z. B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z. B. Hytex® (DuPont).

Als Komponente B) enthalten die erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% einer Stickstoffverbindung.



Man erhält es z. B. durch Umsetzung von wässrigen Lösungen der Ausgangsverbindungen bei 90 bis 100 °C. Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einer mittleren Korngröße  $d_{50}$  von 1,5–7 µm.

Weitere geeignete Verbindungen (oft auch als Salze oder Addukte bezeichnet) sind Melamin, Melaminborat, -oxalat, -phosphat prim., -phosphat sec. und -pyrophosphat sec., Neopentylglycolborsäuremelamin sowie polymeres Melaminphosphat (CAS-Nr. 56386-64-2).

## 55 Geeignete Guanidinsalze sind

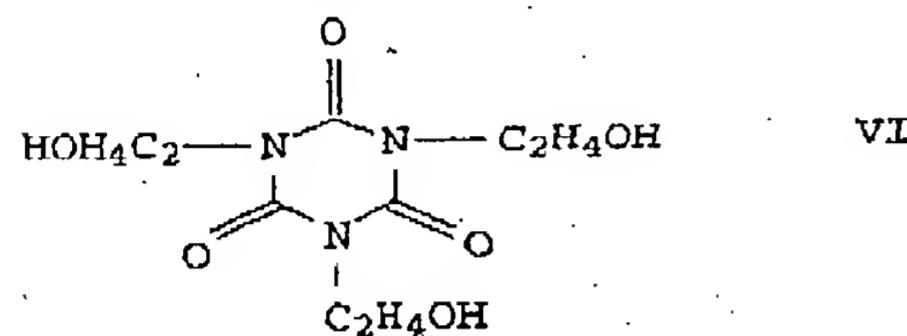
	CAS-Nr.
G-carboat	593-85-1
G-cyanurat prim.	70285-19-7
60 G-phosphat prim.	5423-22-3
G-phosphat sec.	5423-23-4
G-sulfat prim.	646-34-4
G-sulfat sec.	594-14-9
65 Pentaerythritborsäureguanidin	N. A.
Neopentylglycolborsäureguanidin	N. A.
sowie Harnstoffphosphat grün	4861-19-2
Harnstoffcyanurat	57517-11-0

## DE 198 27 845 A 1

Ammelin  
Ammelid  
Melem  
Melon

CAS-Nr.  
645-92-1  
645-93-2  
1502-47-2  
32518-77-7

Unser Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen sowohl z. B. Benzoguanamin selbst und dessen Addukte bzw. Salze als auch die am Stickstoff substituierten Derivate und dessen Addukte bzw. Salze verstanden werden. Weiterhin geeignet sind Ammoniumpolyphosphat  $(\text{NH}_4\text{POO}_3)_n$  mit n ca. 200 bis 1000 bevorzugt 600 bis 800, und Tris(hydroxyethyl)isocyanurat (THEIC) der Formel VI



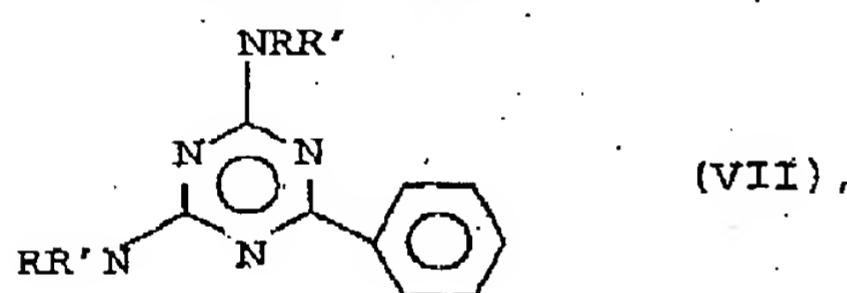
oder dessen Umsetzungsprodukte mit aromatischen Carbonsäuren  $\text{Ar}(\text{COOH})_n$ , welche gegebenenfalls in Mischung miteinander vorliegen können, wobei Ar ein ein-, zwei- oder dreikerniges aromatisches Sechsringssystem bedeutet und m 2, 3 oder 4 ist.

Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, Pyromellithsäure, Melaphansäure, Prehnitsäure, 1-Naphthoësäure, 2-Naphthoësäure, Naphthalindicarbonsäuren und Anthracencarbonsäuren.

Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit den Säuren, ihren Alkylesiern oder ihren Halogeniden gemäß den Verfahren der EP-A 584 567.

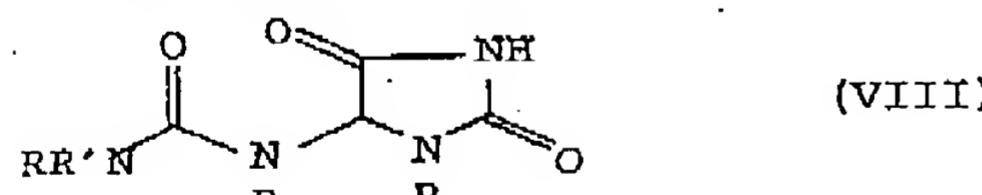
Derartige Umsetzungsprodukte stellen ein Gemisch von monomeren und oligomeren Estern dar, welche auch verneint sein können. Der Oligomerisierungsgrad beträgt üblicherweise 2 bis ca. 100, vorzugsweise 2 bis 20. Bevorzugt werden Mischungen von THEIC und/oder dessen Umsetzungsprodukte mit phosphorbaltigen Stickstoffverbindungen, insbesondere  $(\text{NH}_4\text{POO}_3)_n$  oder Melaminpyrophosphat oder polymeres Melaminphosphat eingesetzt. Das Mischungsverhältnis z. B. von  $(\text{NH}_4\text{POO}_3)_n$  zu THEIC beträgt vorzugsweise 90 bis 50 zu 10 bis 50, insbesondere 80 bis 50 zu 50 bis 20 Gew-%, bezogen auf die Mischung derartiger Komponenten B).

Weiterhin geeignet sind Benzoguanamin-Verbindungen der Formel VII

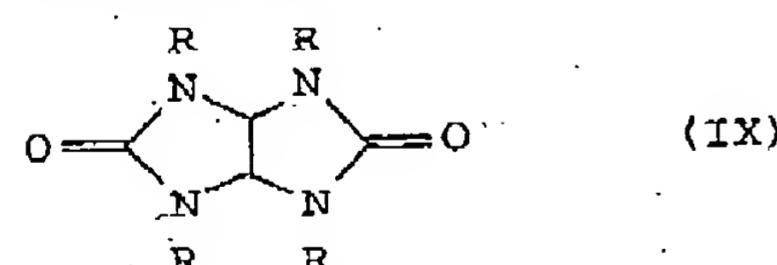


in der R,R' geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Wasserstoff bedeutet und insbesondere deren Addukte mit Phosphorsäure, Borsäure und/oder Pyrophosphorsäure.

Bevorzugt sind ferner Allantoin-Verbindungen der Formel VIII



wobei R,R' die in Formel VII angegebene Bedeutung haben sowie deren Salze mit Phosphorsäure, Borsäure und/oder Pyrophosphorsäure sowie Glycolurile der Formel IX oder dessen Salze mit den o. g. Säuren

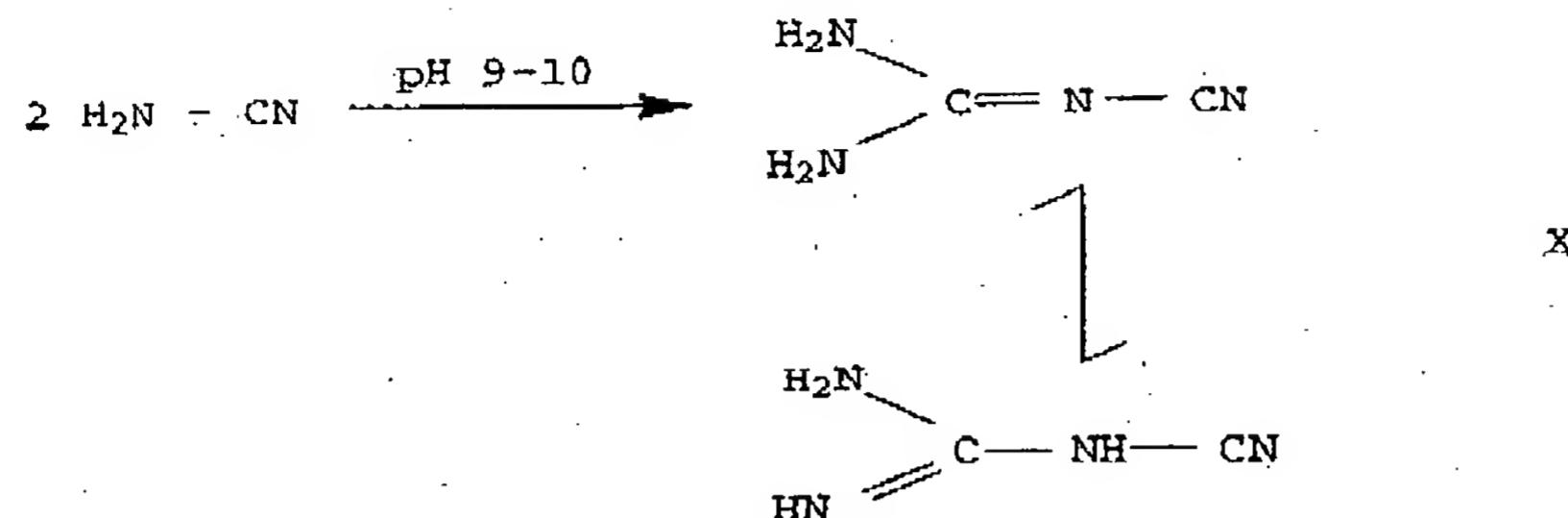
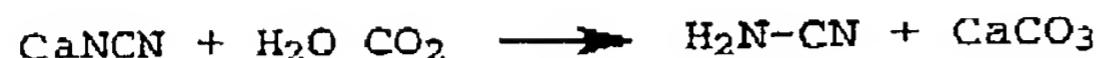


in der R die in Formel VII genannte Bedeutung hat.

Geeignete Produkte sind im Handel oder gemäß DE-A 196 14 424 erhältlich.

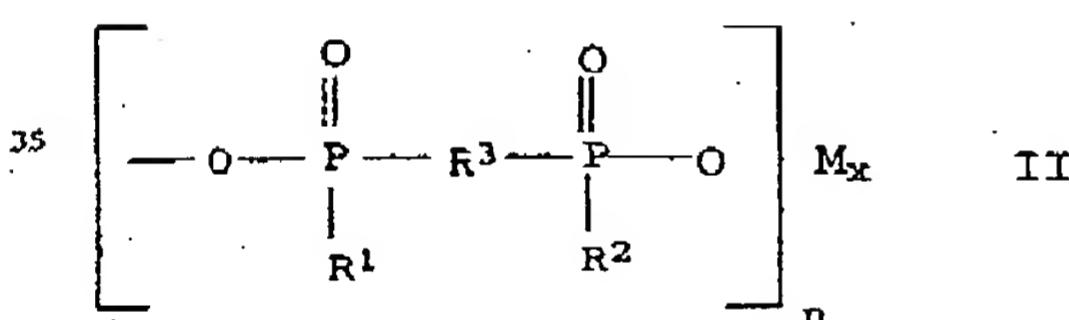
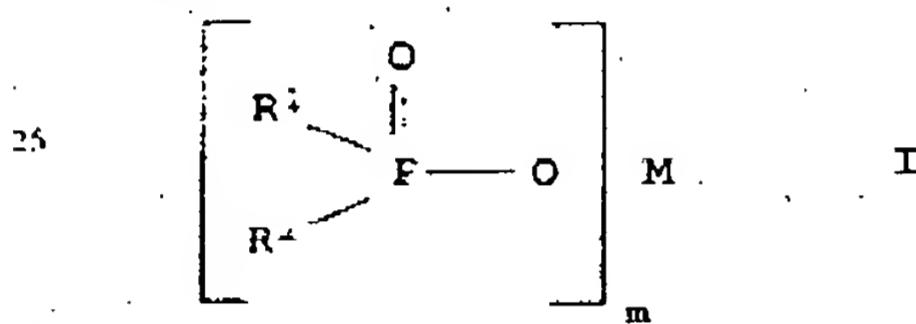
Das gemäß der Erfindung verwendbare Cyanguanidin (Formel X) erhält man z. B. durch Umsetzung von Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) mit Kohlensäure, wobei das entstehende Cyanamid bei pH 9 bis 10 zu Cyanguanidin dimerisiert.

## DE 198 27 845 A 1



Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 209°C bis 211°C.

20      Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 1 bis 10 Gew.-% einer anorganischen Phosphorverbindung. Bevorzugt sind Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder Diphosphinsäuresalze der Formel (II) und/oder deren Polymere



40      wobei die Substantien folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> Wasserstoff; C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, linear oder verzweigt, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl; Phenyl; wobei bevorzugt mindestens ein Rest R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup>, insbesondere R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff ist;

45      R' C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylen, linear oder verzweigt, z. B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen, n-Dodecylen;

Arylen, z. B. Phenyl, Naphthylen;

Alkylarylen, z. B. Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butyl-phenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen, tert.-Butyl-naphthylen;

50      Arylalkylen, z. B. Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen, Phenyl-butylen;

M ein Erdalkalimetall, Al, Zn, Fe, Bor;

m eine ganze Zahl von 1 bis 3;

n eine ganze Zahl von 1 und 3 und

x 1 oder 2.

55      Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff ist, wobei M vorzugsweise Zn oder Al ist und Calciumphosphinat ganz besonders bevorzugt ist.

Derartige Produkte sind im Handel z. B. als Calciumphosphinat erhältlich.

Geeignete Salze der Formel I oder II, in denen nur ein Rest R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeutet, sind z. B. Salze der Phenylphosphinsäure, wobei deren Na- und/oder Ca-Salze bevorzugt sind.

60      Geeignete organische phosphorhaltige Flammeschutzmittel D) sind in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten in Mengen von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 25 und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis E).

Bei der Komponente D) handelt es sich um organische Phosphor enthaltende Verbindungen, in denen der Phosphor die Wertigkeitsstufe -3 bis +5 besitzt. Unter der Wertigkeitsstufe soll der Begriff "Oxidationsstufe" verstanden werden, wie er im Lehrbuch der Anorganischen Chemie von A. F. Holleman und E. Wiberg, Walter de Gruyter und Co. (1964, 57. bis 70. Auflage), Seite 166 bis 177, wiedergegeben ist. Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufen -3 bis +5 leiten sich von Phosphin (-3), Diposphin (-2), Phosphinoxid (-1), elementarem Phosphor (+0), hypophosphoriger Säure (+1), phosphoriger Säure (+3), Hypodiphosphorsäure (+4) und Phosphorsäure (+5) ab.

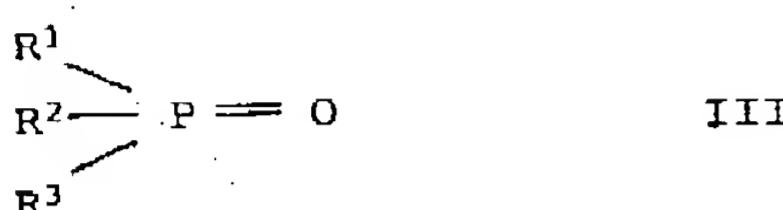
## DE 198 27 845 A 1

Aus der großen Zahl von phosphorhaltigen Verbindungen seien nur einige Beispiele erwähnt.  
Beispiele für Phosphorverbindungen der Phosphin-Klasse, die die Wertigkeitsstufe -3 aufweisen, sind aromatische Phosphine; wie Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Trinonylphosphin, Trinaphthylphosphin u. a. Besonders geeignet ist Triphenylphosphin.

Beispiele für Phosphorverbindungen der Diphosphinklasse, die die Wertigkeitsstufe -2 aufweisen, sind Tetraphenyl-diphosphin, Tetrannaphthyldiphosphin u. a. Besonders geeignet ist Tetrannaphthyldiphosphin.

Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufe -1 leiten sich vom Phosphinoxid ab.

Geeignet sind Phosphinoxide der allgemeinen Formel III



wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten.

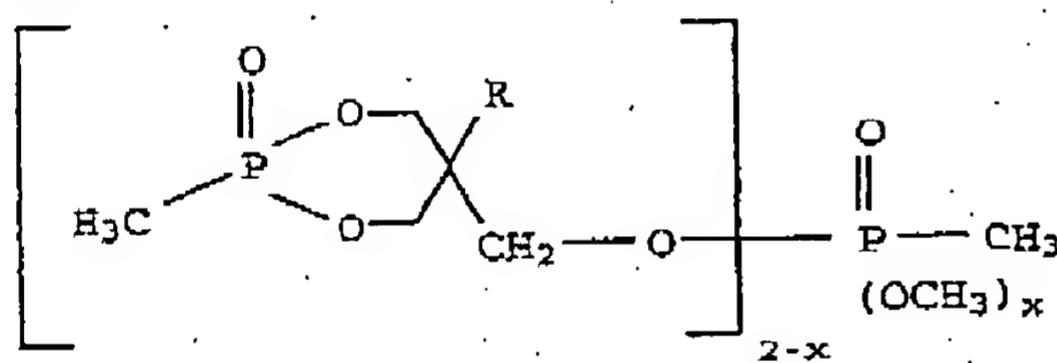
Beispiele für Phosphinoxide sind Triphenylphosphinoxid, Tritolylphosphinoxid, Trisnonylphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-butyl)-phosphinoxid, Tris-(n-hexyl)-phosphinoxid, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid, Tris-(cyanethyl)-phosphinoxid, Benzylbis-(cyclohexyl)-phosphinoxid, Benzylbisphenylphosphinoxid, Phenylbis-(n-hexyl)-phosphinoxid. Bevorzugt sind weiterhin oxidierte Umsetzungsprodukte aus Phosphin mit Aldehyden, insbesondere aus i-Butylphosphin mit Glyoxal. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Triphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid und Tris-(n-octyl)-phosphinoxid.

Ebenso geeignet ist Triphenylphosphinsulfid und dessen wie oben beschriebene Derivate der Phosphinoxide und Triphenylphosphat.

Phosphor der Wertigkeitsstufe +0 ist der elementare Phosphor. In Frage kommen roter und schwarzer Phosphor. Bevorzugt ist roter Phosphor.

Phosphorverbindungen der "Oxidationsstufe" +1 sind z. B. Hypophosphite. Beispiele sind organische Hypophosphite, wie Cellulosahypophosphitester, Ester der hypophosphorigen Säuren mit Diolen, wie z. B. von 1,10-Dodecyldiol. Auch substituierte Phosphinsäuren und deren Anhydride, wie z. B. Diphenylphosphinsäure, können eingesetzt werden. Des Weiteren kommen in Frage Di-p-Tolylphosphinsäure, Di-Kresylphosphinsäureanhydrid. Es kommen aber auch Verbindungen wie Hydrochinon-, Ethylenglykol-, Propylenglykol-bis(diphenylphosphinsäure)ester u. a. in Frage. Ferner sind geeignet Aryl (Alkyl)phosphinsäureamide, wie z. B. Diphenylphosphinsäure-dimethylamid und Sulfonamidoaryl(alkyl)phosphinsäurederivate, wie z. B. p-Tolylsulfonamidodiphenylphosphinsäure. Bevorzugt eingesetzt werden Hydrochinon- und Ethylenglykol-bis-(diphenylphosphinsäure)ester und das Bisdiphenylphosphinat des Hydrochinons.

Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +3 leiten sich von der phosphorigen Säure ab. Geeignet sind cyclische Phosphonate, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten wie z. B.



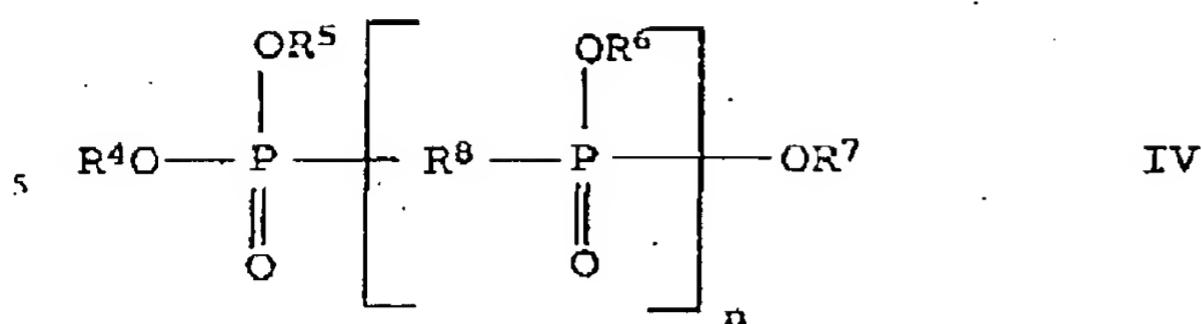
wobei R einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, bevorzugt Methylrest, X = 0 oder 1 bedeutet (Amgard® P45 der Firma Albright & Wilson). Ferner ist Phosphor der Wertigkeitsstufe +3 in Triaryl(alkyl)phosphiten, wie z. B. Triphenylphosphit, Tris(4-decylophenyl)phosphit, Tris(2, 4-di-tert.-butylphenyl)phosphit oder Phenylididecylphosphit u. a. enthalten. Es kommen aber auch Diphosphite, wie z. B. Propylenglykol-1,2-bis(diphosphit) oder cyclische Phosphite, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten, in Frage.

Besonders bevorzugt werden Methylneopentylglycolphosphonat und phosphit sowie Dimethylpentaerythritdiphosphonat und -phosphit.

Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +4 kommen vor allem Hypodiphosphate, wie z. B. Tetraphenylhypodiphosphat oder Bisneopentylhypodiphosphat in Betracht.

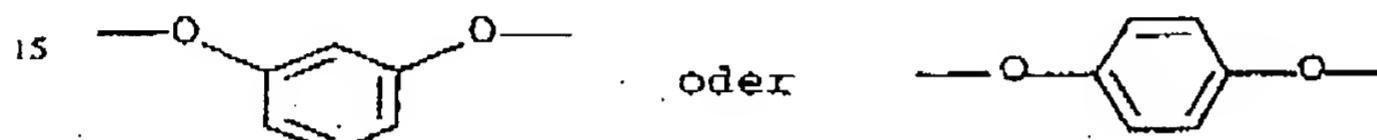
Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +5 kommen vor allem alkyl- und arylsubstituierte Phosphate in Betracht. Beispiele sind Phenylbisdodecylphosphat, Phenylethylhydrogenphosphat, Phenyl-bis(3,5,5-trimethylhexyl)phosphat, Ethyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyldi(tolyl)phosphat, Diphenylhydrogenphosphat, Bis(2-ethylhexyl)-p-tolylphosphat, Tritolylphosphat, Bis(2-ethylhexyl)-phenylphosphat, Di(nonyl)phenylphosphat, Phenylmethylhydrogenphosphat, Di(dodecyl)-p-tolylphosphat, p-Tolylbis(2,5,5-trimethylhexyl)phosphat oder 2-Ethylhexyldiphenylphosphat. Besonders geeignet sind Phosphorverbindungen, bei denen jeder Rest ein Aryloxi-Rest ist. Ganz besonders geeignet ist Triphenylphosphat und Resorcinol-bis-(diphenylphosphat) (RDP) und dessen kernsubstituierten Derivate der allgemeinen Formel IV

DE 198 27 845 A 1



10 in der die Substitutionen folgende Bedeutung haben:

$R^4$ - $R^7$  ein aromatischer Rest mit 6 bis 20 C-Atomen, bevorzugt ein Phenylrest, welcher mit Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt Methyl, substituiert sein kann,  
 $R^8$  ein zweiwertiger Phenolrest, bevorzugt



und  $n$  ein Durchschnittswert zwischen 0,1 und 100, bevorzugt 0,5 bis 50, insbesondere 0,8 bis 10 und ganz besonders 1 bis 5.

Die im Handel erhältlichen RDP-Produkte unter den Warenzeichen Fyroflex®-RDP (Akzo Nobel) sowie CR 733-S (Daihachi) sind bedingt durch das Herstellverfahren Gemische aus ca. 85% RDP mit ca. 2,5% Triphenylphosphat sowie ca. 12,5% oligomeren Anteilen, in denen der Oligomerisierungsgrad meist kleiner 10 beträgt.

Des weiteren können auch cyclische Phosphate eingesetzt werden. Besonders geeignet ist hierbei Diphenylpentaerythrityldiphosphat und Phenylneopentylphosphat.

Außerdem können noch oligomere und polymere Phosphorverbindungen in Frage.

Solche polymeren, halogenfreien organischen Phosphorverbindungen mit Phosphor in der Polymerkette entstehen beispielsweise bei der Herstellung von pentacyclischen, ungesättigten Phosphindihalogeniden, wie es beispielsweise in der DE-A 20 36 173 beschrieben ist. Das Molekulargewicht gemessen durch Dampfdruckosmometrie in Dimethylformamid, der Polyphospholinoxide soll im Bereich von 500 bis 7.000, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 2.000 liegen.

Der Phosphor besitzt hierbei die Oxidationsstufe -1

Ferner können anorganische Koordinationspolymere von Aryl(Al-kyl)-phosphinsäuren wie z. B. Poly- $\beta$ -natrium(I)-methylphenylphosphinat eingesetzt werden. Ihre Herstellung wird in DE-A 31 40 520 angegeben. Der Phosphor besitzt die Oxidationszahl +1.

Weiterhin können solche halogenfreien polymeren Phosphorverbindungen durch die Reaktion eines Phosphonsäurechlorids, wie z. B. Phenyl-, Methyl-, Propyl-, Styryl- und Vinylphosphonsäuredichlorid mit bifunktionellen Phenolen, wie z. B. Hydrochinon, Resorcin, 2,3,5-Trimethylhydrochinon, Bisphenol-A, Tetramethylbisphenol-A entstehen.

Weitere halogenfreie polymere Phosphorverbindungen, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, werden durch Reaktion von Phosphoroxidtrichlorid oder Phosphorsäureesterdichloriden mit einem Gemisch aus mono-, bi- und trifunktionellen Phenolen und anderen Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen hergestellt (vgl. Houben-Weyl-Müller, Thieme-Verlag Stuttgart, Organische Phosphorverbindungen Teil II (1963)). Ferner können polymere Phosphonate durch Umesterungsreaktionen von Phosphonsäureestern mit bifunktionellen Phenolen (vgl. DE-A 29 25 208) oder durch Reaktionen von Phosphonsäureestern mit Diaminen oder Diamiden oder Hydraziden (vgl. US-PS 4 403 075) hergestellt werden. In Frage kommt aber auch das anorganische Poly(ammoniumphosphat).

Es können auch oligomere Pentaerythritphosphite, -phosphate und -phosphonate gemäß EP-B 8 486, z. B. Mobil Antiblaze® 19 (eingetragenes Warenzeichen der Firma Mobil Oil) verwendet werden.

Als Komponente E) können die erfundungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wichtig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethylendiamin besonders bevor-

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 60, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe enthalten.

Übliche Zusatzstoffe F) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerivate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind:

## DE 198 27 845 A 1

Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Derartige Polymere werden z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C. B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

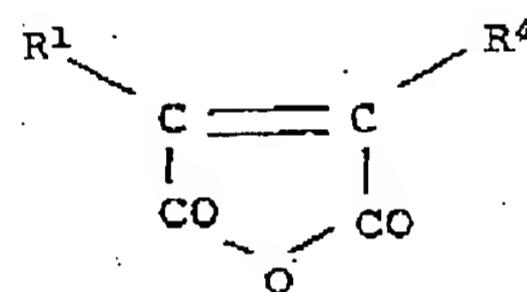
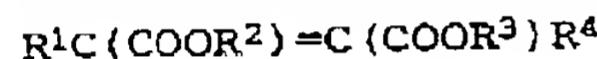
- Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

EPDM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

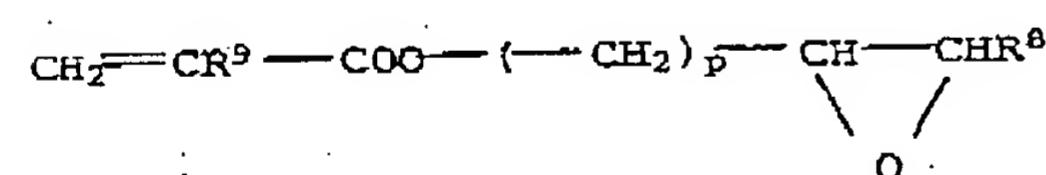
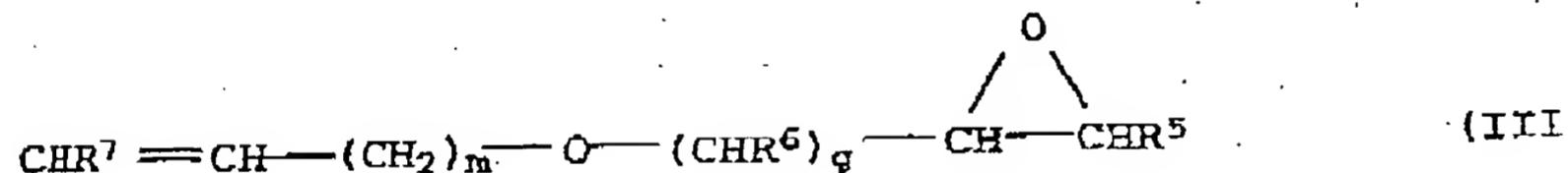
Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hepta-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyldien-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tri-cyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

EPDM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten geopolstet sein. Hier seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z. B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymeren des Ethylen mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Esteren dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser 1 Säuren, z. B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut.



(II)



(IV)

wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit terciären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus 50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butyle-

## DE 198 27 845 A 1

ster.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhte Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerivate, deren Herstellung z. B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

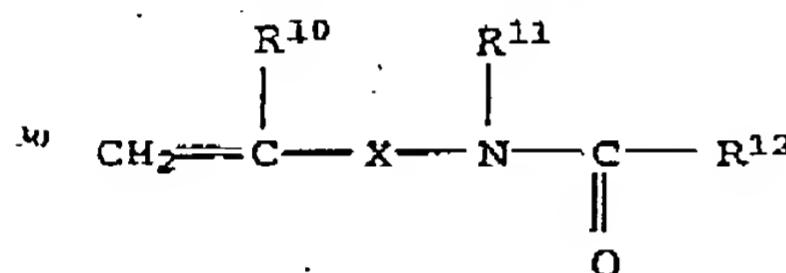
Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z. B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z. B. Styrol, Acrylnitril, Vinylern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischichtigem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerivate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z. B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

R<sup>10</sup> Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,

R<sup>11</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

R<sup>12</sup> Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylgruppe oder -OR<sup>13</sup>

R<sup>13</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

X eine chemische Bindung, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen- oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylengruppe oder

Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylengruppe.

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Ppropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

Ferner können auch sogenannte ppropfvernetzende Monomere (graftlinking monomers) verwendet werden, d. h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z. B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Ppropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d. h. die aufgepropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Ppropfgrundlage verknüpft.

Beispiele für solche ppropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von cyhlenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallyltaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter ppropfvernetzender Monomeren; für nähere Einzelheiten sei hier beispielweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

## DE 198 27 845 A 1

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Ppropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril; Methylmethacrylat
II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

Diese Ppropfpolymerisate, insbesondere ABS- und/oder ASA-Polymeren in Mengen bis zu 40 Gew.- %, werden vorzugsweise zur Schlagzähmodifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.- % Polycylylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende Blend-Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®S (ehemals Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich. ABS/ASA-Mischungen mit Polycarbonaten sind unter dem Warenzeichen Terblend® (BASF AG) im Handel erhältlich.

Anstelle von Ppropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d. h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Ppropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymeren von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z. B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Silikonkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

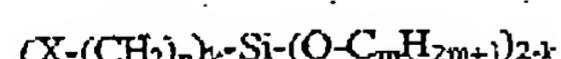
Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulvter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.- %, insbesondere 1 bis 40%, insbesondere 20 bis 35 Gew.- % eingesetzt werden.

Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitannat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

X NH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>-CH-, HO-,



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## DE 198 27 845 A 1

n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4  
m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2  
k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1.

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% (bezogen auf D) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-(Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäß thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärme stabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcin, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Es können anorganische Pigmente, wie Titanoxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, welche verschieden von E) sind und üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt langketige Fettsäuren (z. B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z. B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachs (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropyleneowachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäure dibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstoffe, N-(*o*-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

Die erfindungsgemäß Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerate des Ethylen mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-hexafluorpropyl-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomericer. Diese werden z. B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d<sub>50</sub> (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 µm, insbesondere von 0,1 bis 5 µm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wässrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymeraten und deren Einarbeitung in eine Polyesterorschmelze erzielen.

Die erfindungsgemäß thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgenmischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

Nach einer bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis D) sowie gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe E) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

Die erfindungsgemäß thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften und gute Flammeschutz-eigenschaften bei gleichzeitig bestandenem Glühdrahttest aus. Die Verarbeitung erfolgt weitestgehend ohne Veränderung der Polymermatrix und verbesserter Fließfähigkeit und der Formbelag wird stark reduziert. Weiterhin zeigt die erfindungsgemäß Kombination einen synergistischen Effekt bezüglich der thermischen Langzeitstabilität, insbesondere auch bei hohen Gebrauchstemperaturen. Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich. Diese Anwendungen sind insbesondere Lampenteile wie Lampenfassungen und -halterungen, Stecker und Steckerleisten, Spulenkörper, Gehäuse für Kondensatoren oder Schaltschütze sowie Sicherungsschalter, Relaisgehäuse und Reflektoren.

65

#### Beispiele

Komponente A/1: Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylengruppenge-

## DE 198 27 845 A 1

halt von 34 mval/kg (Ultradur<sup>®</sup> B 4520 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol, 1 : 1-Mischung bei 25°C gemäß ISO 1628), enthaltend bezogen auf 100 Gew.-% A/1 0,67 Gew.-% Pentaerythritolteriacaral (Komponente E)

Komponente A/2: Polyethylenterephthalat (PET) mit einer VZ von 76 ml/g

5

Komponente B/1: Melamincyanurat

Komponente B/2: polymeres Melaminphosphat (CAS-Nr. 56386-64-2)

Komponente B/3: Ammoniumpolyphosphat N ≈ 1000

10

Komponente B/4: oligomerer Terephthalsäureester des Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurats gemäß Beispiel 3 der EP-A 584 567

Komponente C/1: Calciumphosphinat [Ca<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Komponente C/2: Al(Cl)<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> gemäß EP-A 584 567

15

Komponente D: Resorcinol-bis(diphenylphosphat) (CR 733-S der Fa. Daihachi)

Komponente E: Schnittglasfaser mit einer Dicke von 10 µm (epoxisilanisierte Schlichte).

Die Komponenten A) bis F) wurden auf einem Zweischneckenextruder bei 250 bis 260°C abgenischt und in ein Waschbad extrudiert. Nach Granulierung und Trocknung wurden auf einer Spritzgußmaschine Prüfkörper gespritzt und geprüft.

20

Für den Brandtest wurden Stäbe abgespritzt und nach üblicher Konditionierung entsprechend UL 94 geprüft. Der Glühdrahttest erfolgte an Plättchen 60/60 mm mit 1 und 3 mm Dicke. Geprüft wurde bei 960°C Drahttemperatur.

Zur Untersuchung der Migration wurden Prüfstäbe gemäß ISO 179 (Schlagbiegestab) hergestellt und 3 Tage bei 150°C getempert. Danach wurde der Gewichtsverlust gemessen.

25

Die Stabilität wurde durch Untersuchung der VZ von Formteilen nach Lagerung bei 150°C (5, 10 und 15 Tage) bestimmt. Zusätzlich wurde die Schlagzähigkeit nach 20 Tagen Lagerung gemessen, weiterhin der E-Modul in MPa nach ISO 527, Reißspannung in MPa nach ISO 527, Schlagzähigkeit in kJ/m<sup>2</sup> nach ISO 179/1eU, VZ nach ISO 1628 in ml/g.

Die Fließfähigkeit wurde in einer Fließspirale (d = 1,5 mm) bei einem Spritzdruck von 37 bar und einer Massetemperatur von 260 W bestimmt.

Die Zusammenfassung der Formulierungen und die Ergebnisse der Messungen sind der Tabelle zu entnehmen.

30

35

40

45

50

55

60

65

## DE 198 27 845 A 1

Beispiel	1Va	2Va	3Vb	4Vc	5	6	7	8	9	10
A/1	45	34	50	50	45	29	45	45	45	45
A/2		16				16				
B/1	10	10		10	10	10	10			
B/2								10		
B/3									10	
B/4										10
C/1					5	5		5		5
C/2			20	10			5		5	
D	15	10			10	10	10	10	10	10
F (Glasfaser)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
E-Modul	6800	8600	12000	12000	9100	9200	9000	9300	9100	9300
Spannung	85	106	117	103	103	102	101	102	100	103
Bruchd. (%)	2,7	2,6	1,9	1,8	2,6	2,3	2,2	2,1	2,0	2,3
Charpy	43	46	37	36	45	42	44	41	40	43
Fließsp. (mm)	290	270	190	180	260	270	260	260	270	260
UL 94, 1,6 mm	n.k.	V2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
UL 94, 0,8 mm	V2	V2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
960°C 1/3 mm	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
VZ (0 Tage)	116	107	102	101	102	101	104	100	98	107
VZ (5 Tage)	121	99	102	98	104	102	105	101	98	108
VZ (10 Tage)	127	90	100	93	108	106	109	103	100	111
VZ (20 Tage)	n.g.	65	85	86	103	106	108	102	99	109
Charpy (20T)	n.g.	9,5	25	27	39	38	40	37	35	40

55 Va: Vergleichsversuch gemäß WO 97/05705

Vb: Vergleichsversuch gemäß EP 699 708

Vc: vergleichsversuch gemäß DE 19614 424

60 n.k.: nicht klassifiziert

## Patentansprüche

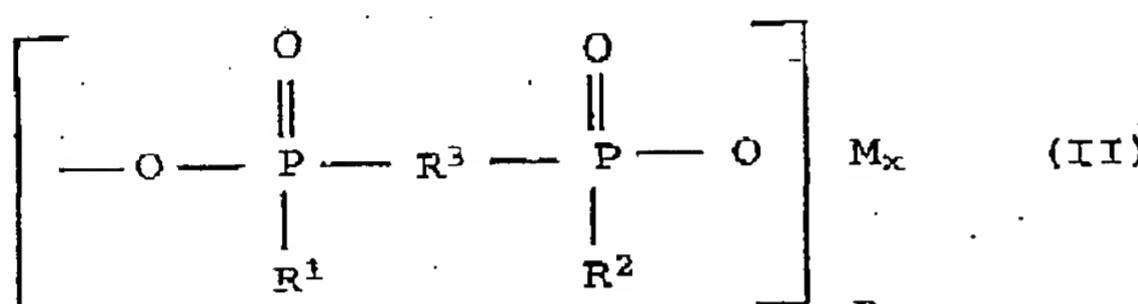
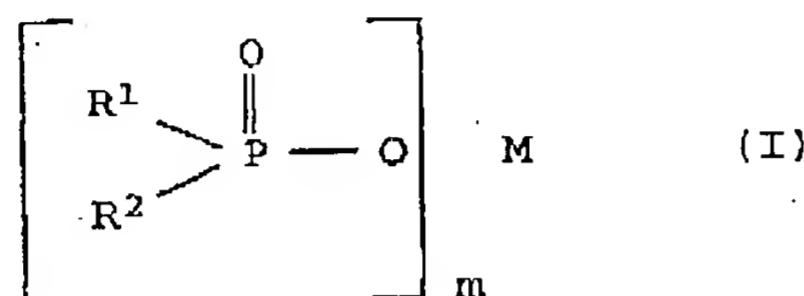
65

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend
  - A) 5 bis 96 Gew.-% eines Polyesters
  - B) 1 bis 30 Gew.-% einer Stickstoffverbindung

## DE 198 27 845 A 1

C) 1 bis 30 Gew.-% einer anorganischen Phosphorverbindung  
 D) 1 bis 30 Gew.-% einer organischen Phosphorverbindung  
 E) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen  
 F) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis F) 100% ergibt.

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente C) ein Phosphinsäuresalz der Formel I und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel II und/oder deren Polymere



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

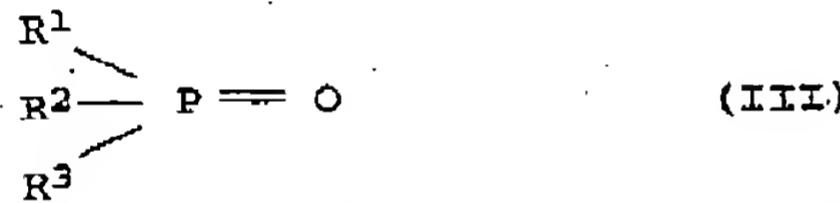
$\text{R}^1, \text{R}^2$  ein linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylrest, Phenylrest, Wasserstoff,  
 $\text{R}^3$  ein linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylenrest, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylenrest,  
 $\text{M}$  Erdalkali-, Alkalimetall, Zn, Al, Fe, Bor,

$m$  eine ganze Zahl von 1 bis 3,

$n$  eine ganze Zahl von 1 und 3,

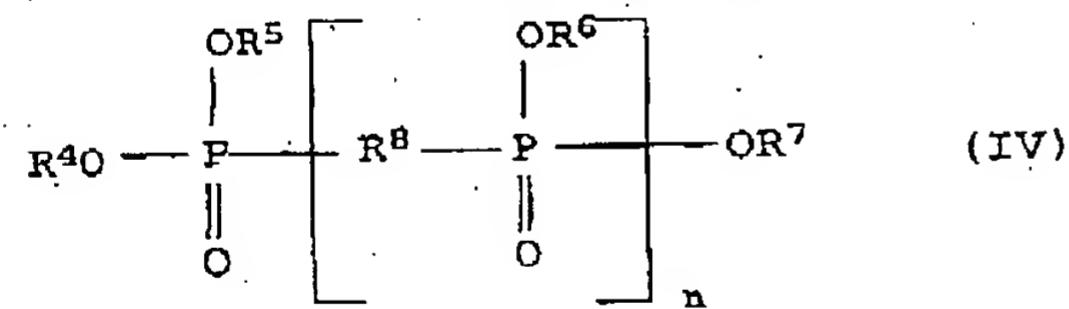
$x$  1 oder 2;

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend als Flammeschutzmittel D) mindestens ein Phosphinoxid der allgemeinen Formel III



wobei  $\text{R}^1, \text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten.

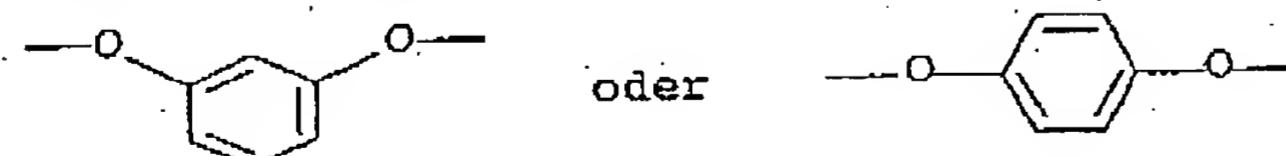
4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente D) aus Triphenylphosphinoxid, Triphenylphosphinsulfid, Triphenylphosphat, oder Triphenylphosphin oder einer Phosphorverbindung der Formel IV oder deren Mischungen aufgebaut ist:



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

$\text{R}^4-\text{R}^7$  ein aromatischer Rest mit 6 bis 20 C-Atomen, bevorzugt ein Phenylrest, welcher mit Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt Methyl, substituiert sein kann,

$\text{R}^8$  ein zweiwertiges Phenol, bevorzugt



und  $n$  einen Durchschnittswert zwischen 0,1 bis 100 bedeutet.

5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend 1 bis 40 Gew.-% eines faserförmigen Füllstoffs als Komponente F).

## DE 198 27 845 A 1

6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die Komponente E) Pentaerythritylstearat ist.
7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, in denen die Komponente A) aus einer Mischung aus Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat besteht.
8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 6 oder 7, in denen das Polyethylenterephthalat aus einem Rezyklat mit einem Restfeuchtegehalt von 0,01 bis 0,7% besteht.
9. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, zur Herstellung von Fasern Folien und Formkörpern.
10. Formkörper erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65